

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-131428

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/097

(21)Application number : 2001-327035

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.2001

(72)Inventor : KOYAMA FUMINARI

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING TONER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a toner capable of giving a clear image in electrophotography because a pigment is uniformly dispersed in toner particles and free of a change in electrostatic chargeability even when put in different environments and to provide a method for manufacturing a toner excellent in spectral characteristics such as translucency required to reproduce the clear color tones of a color image, capable of achieving high printing density and reduced fog and excellent also in transferability particularly when the method is applied to a color toner.

**SOLUTION:** An electrostatic charge controlling resin composition is obtained by mixing 100 pts.wt. electrostatic charge controlling resin, 10-200 pts.wt. colorant and 1-60 pts.wt. inorganic fine particles, and a polymerizable monomer composition comprising 2-20 pts.wt. of the electrostatic charge controlling resin composition and 100 pts.wt. polymerizable monomer is polymerized in an aqueous dispersion medium to manufacture the objective toner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-131428

(P2003-131428A)

(43) 公開日 平成15年5月9日 (2003.5.9)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

G 0 3 G 9/087  
9/08  
9/097

3 6 8

G 0 3 G 9/08

3 6 8

2 H 0 0 5

3 8 4

3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2001-327035(P2001-327035)

(22) 出願日

平成13年10月25日 (2001. 10. 25)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 小山 文成

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

F ターム (参考) 2H005 AA06 AA11 AA21 AB06 AB07

CA02 CA04 CB13 DA01 EA07

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子写真に於いて、トナー粒子中に顔料が均一に分散していることにより、鮮明な画像を得ることのでき、また異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないトナーの製造方法を提供すること。特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透光性等の分光特性に優れ、印字濃度を高く、カブリが少なくすることができ、更に転写性にも優れたトナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 帯電制御樹脂 100重量部、着色剤 10～200重量部及び無機微粒子 1～60重量部を混合して帯電制御樹脂組成物を得、得られた帯電制御樹脂組成物 2～20重量部と、重合性単量体 100重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合してトナーを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 帯電制御樹脂100重量部、着色剤10～200重量部及び無機微粒子1～60重量部からなる帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させるトナーの製造方法。

【請求項2】 帯電制御樹脂組成物2～20重量部と、重合性単量体100重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合することにより、帯電制御樹脂組成物を結着樹脂に包含させる請求項1記載のトナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一成分方式、二成分方式にかかわらずに、鮮明な色調と、安定した帯電と、優れた転写性を有する電子写真用トナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法は、光導電性感光体よりなる静電潜像担持体に、帯電、露光により静電潜像を形成し、次いで、着色剤を含有するトナーによってこの静電潜像を現像し、得られたトナー像を紙などの転写材に転写、定着して可視画像を得る方法である。静電潜像を現像するトナーとしては、従来、ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤（カーボンブラック、染料、顔料等）を分散させ、1～10 $\mu$ m程度に粉碎した粒子をトナーとして用いる粉碎トナーや、着色剤を重合性単量体に分散、溶解させた後、水系分散媒体中で乳化あるいは懸濁させ、重合し、必要に応じて会合させて得られる重合トナー等が挙げられる。

【0003】電子写真法においても最近はカラー化が進み、カラー画像形成装置に対応するカラートナーが求められている。カラー画像形成装置には、複数の画像形成部を備え、各画像形成部でそれぞれ色の異なるトナー像を形成し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどのカラートナー像を同一の記録媒体に順次重ね転写してカラー印刷を行うことが知られている。粉碎トナーや重合トナー等のいずれを使用するにしても、カラートナーとして使用されるには以下のようなことが要求される。

【0004】（1）多色重ねをするためにトナーは透明性が高いこと。

（2）色を再現させるために分光反射特性が優れること。

（3）トナーの正または負の帯電を精密に制御すること。

（4）低温定着が可能であること。

（5）カラートナーの製造が容易であること。

【0005】これらの要求に応えるために種々の検討が行われている。例えば特開昭61-149969号公報には、アミン含有単量体の均質重合体等の帯電強化用添加剤と、顔料とを、クロロホルム等のハロゲン化炭化水

素中、ロールミルで混合して調製した帯電強化用添加剤で処理された顔料を、樹脂粒子と熔融混合後、粉碎するトナー組成物が開示されている。特開昭62-119549号公報には、結着樹脂を溶剤に溶解し、この溶液中に着色剤、帯電制御剤を加え、攪拌混合後、凍結乾燥法により溶剤を除去し、次いで得られたトナーを粉碎分級するトナー製造方法が開示されている。特開平03-155568号公報には、結着樹脂と、染料及び顔料の少なくとも1つと、有機溶剤とを混合、混練して、染料あるいは顔料のマスターバッチを製造し、このマスターバッチをさらに結着樹脂、及び必要に応じてその他の添加剤と混合、混練、粉碎した後、分級するトナーの製造方法が開示されている。また、特開平4-242752号公報には、結着樹脂中で顔料を加熱、加圧混練して得られた樹脂分散型顔料を、結着樹脂と溶融・混練し、分散するカラートナーの製造方法、及び結着樹脂中に存在する円形相当径で0.3 $\mu$ m以上の顔料粒子の個数割合が0.1%以下で分散しているカラートナーが開示されている。

【0006】しかしながらこれらの方法によっても、前記カラートナーの種々の要求を同時に満足することは相当に困難である。特に、安定した帯電性を有し、透明性に優れ、かつ分光反射特性の良好なカラートナーを製造することは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真に於いて、鮮明な画像を得ることができ、異なる環境下に置かれても帯電性が殆ど変化しないトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、カブリが少なく、印字濃度を高くすることができ、更に耐久印字性にも優れたトナーの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、帯電制御樹脂、着色剤及び無機微粒子からなる帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させることによりトナーを製造することによって、前記目的を達成できることを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0009】かくして、本発明によれば、

（1）帯電制御樹脂100重量部、着色剤10～200重量部及び無機微粒子1～60重量部からなる帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させるトナーの製造方法

（2）帯電制御樹脂組成物2～20重量部と、重合性単量体100重量部とを含有する重合性単量体組成物を、水系分散媒体中で重合することにより、帯電制御樹脂組成物を結着樹脂に包含させる（1）記載のトナーの製造方法、が提供される。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーの製造方法では、帯電制御樹脂、着色剤及び無機微粒子からなる帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させる。

【0011】本発明に用いる帯電制御樹脂は、トナー中に存在して、トナー供給ロール、現像ロールまたは膜厚規制ブレード等と接触し、摩擦することにより帯電する樹脂のことである。この帯電制御樹脂は、その官能基の種類により、負または正に帯電する。負帯電制御樹脂としては、具体的には、特開昭63-88564号公報、特開平1-217466号公報、特開平4-362656号公報等に開示されているもの及びこれらの公報の記載に準じて合成したものが挙げられる。そのような樹脂として、重合体の側鎖に、①カルボキシル基またはその塩、②フェノール基またはその塩、③チオフェノール基またはその塩及び④スルホン酸基またはその塩から選ばれる置換基を有する樹脂等が挙げられる。重合体の側鎖に含有される置換基から形成される塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等の金属との塩およびアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩が挙げられる。これらの中でも、重合体の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものが好ましく、ビニル単量体単位を有する重合体鎖の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものがより好ましい。この樹脂は、例えば、スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体とこれと共重合可能な他のモノビニル単量体を共重合することによって得られる。共重合可能な他のモノビニル単量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。

【0012】スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体としては、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、等が挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げられる。エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

【0013】スルホン酸基またはその塩を含有するモノ

ビニル単量体単位の量は、負帯電制御樹脂中に、通常0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に行うことができずに彩度、透明性が低下するようになり、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きく、カブリが発生することがある。

【0014】負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常2,000~50,000、好ましくは4,000~40,000、さらに好ましくは6,000~30,000である。これよりも小さいと混練時の粘度が低くなり、着色剤の分散を十分に行うことができずに彩度、透明性が低下することがあり、逆に高いと粘度が高くなり過ぎて、分散を十分に行うことができずに彩度、透明性が低下することがある。また、ガラス転移温度は、通常40~80℃、好ましくは45~75℃、さらに好ましくは45~70℃である。これよりも低いとトナーの保存性が悪くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0015】正帯電制御樹脂としては、具体的には、特開昭61-172155号公報、特開昭63-60458号公報等に開示されているもの及びこれらの公報の記載に準じて合成したものが挙げられる。そのような樹脂として、具体的には、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 等のアミノ基を含有する樹脂、及びそれらがアンモニウム塩化された官能基を含有する樹脂が挙げられる。上記の樹脂は、①アミノ基を含有するモノビニル単量体とそれと共重合可能なモノビニル単量体を共重合することによって、②①で得られた共重合体をアンモニウム塩化することによって、③アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体とそれと共重合可能なモノビニル単量体とを共重合すること等によって得ることができる。アミノ基を含有するモノビニル単量体として、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；(メタ)アクリル酸3-(ジメチルアミノ)プロピル等の(メタ)アクリル酸系誘導体；アリルアミン；2-アミノスチレン、4-アミノスチレン等のスチレン系誘導体；等が挙げられる。アンモニウム塩化剤としては、通常使用されている、沃化メチル、沃化エチル、臭化メチル、臭化エチル等のハロゲン化アルキル；パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピル等のパラトルエンスルホン酸アルキルエステル；等を使用することができる。

【0016】アミノ基及びアンモニウム塩基等の官能基を有するモノビニル単量体単位の量は、正帯電制御樹脂中に、通常0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に

行うことができず、彩度、透明性が低下するようになり、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きく、カブリが発生することがある。

【0017】正帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常2,000~30,000、好ましくは4,000~25,000、さらに好ましくは6,000~20,000である。これよりも小さいと混練時の粘度が低くなり、着色剤の分散を十分に行うことができず、彩度、透明性が低下することがあり、逆に高いと粘度が高くなり過ぎて、分散を十分に行うことができず、彩度、透明性が低下することがある。また、ガラス転移温度は、通常40~100℃、好ましくは45~80℃、さらに好ましくは45~70℃である。これよりも低いとトナーの保存性が悪くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0018】これらの負及び／または正帯電制御樹脂は、その合計で結着樹脂100重量部に対して、通常0.01~30重量部、好ましくは0.3~25重量部であり、多くの場合、1~20重量部程度で良好な結果を得ることができる。

【0019】着色剤としては、カーボンブラック、オイルブラック、チタンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および／または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものが好適に用いられる。20nmより小さいとカーボンブラックが凝集してトナー中に均一に分散せず、かぶりの多いトナーになることがある。一方、40nmより大きいと、カーボンブラック製造時に生成するベンズピレン等の多価芳香族炭化水素化合物の量がトナー中に多く残留することにより、環境安全上の問題が起ることがある。

【0020】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられ、中でもピグメントイエロー180が好ましい。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられ、中でもピグメントレッド122が好ましい。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、

6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられ、中でもピグメントブルー15:4が好ましい。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して1~10重量部である。

【0021】無機微粒子は、特に限定されないが、疎水化処理された無機微粒子が好ましく、その中でも疎水化処理されたシリカ微粒子、酸化チタン微粒子が好ましい。無機微粒子は、その一次粒子の平均粒径が5~100nm、好ましくは5~50nmである。平均粒径が小さいと着色剤の分散効果が小さくなり、印字濃度が低くなることもあり、逆に大きいとカラートナーに適用した場合に印字が濁ることがある。無機微粒子の量は、特に限定されないが、帯電制御樹脂100重量部に対して、通常1~60重量部、好ましくは2~50重量部、更に好ましくは3~40重量部である。この量が少ないと着色剤の分散効果が小さくなり、印字濃度が低くなることもあり、逆に多いとカラートナーに適用した場合に印字が濁ることがある。

【0022】本発明では、予め無機微粒子を添加した帯電制御樹脂組成物を使用することが重要である。帯電制御樹脂組成物は、着色剤を該樹脂中に均一に分散させ、凝集を防止することができるものであり、着色剤を帯電制御樹脂に混合して帯電制御樹脂組成物を製造する際に無機微粒子が存在すると、着色剤と無機微粒子が衝突し、着色剤を細かく粉砕することができ、帯電制御樹脂に含有される官能基によって、帯電制御樹脂中に着色剤を均一に分散することができる。また、無機微粒子が存在することによって、着色剤の分散に要する時間を短縮することができる。

【0023】本発明に使用する帯電制御樹脂組成物の製造には、必要に応じて有機溶剤を用いることができる。有機溶剤を用いない場合は、樹脂が柔らかくなる程度の温度まで、加温して混合する必要があるが、その際帯電制御樹脂を変質させることがあるが、有機溶剤を用いる場合は、有機溶剤を添加することにより、帯電制御樹脂を溶解又は膨潤させることができるので、加温することなく混合できるので好ましい。また、有機溶剤を用いる時、特に有機溶剤の沸点が低い場合には、加温すると有機溶剤が蒸発することがあるので、室温で、あるいは冷却して行なう方が好ましい。尚、トナー中に有機溶剤が残存していると臭気の問題が発生することがあるので、有機溶剤は、帯電制御樹脂組成物を製造した後、トナーに包含させる前又はトナーの製造時のいずれかで除去されることが好ましい。有機溶剤の量は、帯電制御樹脂100重量部に対して0~100重量部、好ましくは5~80重量部、さらに好ましくは10~60重量部であり、この範囲にあると分散性と加工性のバランスが優れている。また、この時、有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混合状態を確認しながら、何回かに分

割して添加しても良い。

【0024】有機溶剤を用いる場合は、その溶解度係数（以下、SP値という。）が $8 \sim 15$  [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ] $^{1/2}$ であり、沸点が $50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲のものが好ましい。SP値が $8$  [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ] $^{1/2}$ より小さいと極性が小さくなって帯電制御樹脂を溶解させることができないことがあり、また逆にSP値が $15$  [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ] $^{1/2}$ より大きいと極性が高くなって帯電制御樹脂を溶解させることができないことがある。一方、沸点が $50^\circ\text{C}$ より低いと混練により発生する熱で有機溶剤が蒸発することがあり、逆に $150^\circ\text{C}$ より高いと混練後、有機溶剤を除去することが困難になることがある。有機溶剤としては、具体的に（化合物名後の括弧内の数字は、SP値／常圧での沸点を表す。）、メタノール（ $14.5/65^\circ\text{C}$ ）、エタノール（ $10.0/78.3^\circ\text{C}$ ）、プロパノール（ $11.9/97.2^\circ\text{C}$ ）、ジエチルケトン（ $8.8/102^\circ\text{C}$ ）、ジ-n-プロピルケトン（ $8.0/144^\circ\text{C}$ ）、ジ-i-プロピルケトン（ $8.0/124^\circ\text{C}$ ）、メチル-n-プロピルケトン（ $8.3/102^\circ\text{C}$ ）、メチル-i-プロピルケトン（ $8.5/95^\circ\text{C}$ ）、メチル-n-ブチルケトン（ $8.5/127^\circ\text{C}$ ）、メチル-i-ブチルケトン（ $8.4/117^\circ\text{C}$ ）、トルエン（ $8.9/110^\circ\text{C}$ ）、テトラヒドロフラン（ $9.1/65^\circ\text{C}$ ）、メチルエチルケトン（ $9.3/80^\circ\text{C}$ ）、アセトン（ $9.9/56^\circ\text{C}$ ）、シクロヘキサノン（ $9.9/156^\circ\text{C}$ ）などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上を混合しても用いても良い。この中でも帯電制御樹脂の溶解性、混練後の除去の容易さを考慮して、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、トルエン／メチルエチルケトン混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒、トルエン／プロパノール混合溶媒が好ましい。

【0025】本発明に使用する帯電制御樹脂組成物は、帯電制御樹脂、着色剤及び無機微粒子を混合することにより得られる。混合する方法は、特に限定されないが、混合中にトルクをかけることで、着色剤が細かく粉碎することができるので、混練することが好ましい。混練は、ロール、プラスチックオーダー（ブラベンダー社製）、ラボプラストミル（東洋精機社製）、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、パンバリー、ブス・コニーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気、毒性の問題があるので、有機溶剤が漏れない密閉系の混練機が好ましい。また、混練機にはトルクメーターが設置されていると、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

【0026】本発明に使用する帯電制御樹脂組成物は、混合後に該組成物に有機溶剤を添加して、5%の樹脂組成物溶液とした後、塗布、乾燥して得られる膜厚 $20\mu\text{m}$ のフィルムの単位面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観

察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、通常20個以下、好ましくは10個以下、さらに好ましくは5個以下となるようにする。この数が多いと透明性等の分光特性が悪くなり、その結果、カラー画像の鮮明な色調の再現ができなくなる、カブリが多くなる、印字濃度が低くなることもある。また、帯電制御樹脂組成物の着色濃度は、同じ膜厚 $20\mu\text{m}$ のフィルムを分光色差計で測定して値を出す。

【0027】本発明のトナーの製造方法においては、帯電制御樹脂組成物として、負帯電制御樹脂組成物または正帯電制御樹脂組成物を単独で用いても良いが、負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物を併用すると、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、低温低湿下及び高温高湿下のいずれの環境においても帯電性があまり変化せず、さらには、連続印字を行っても画質の低下やカブリの発生が抑制されるトナーを得ることができるので好ましい。その際、帯電制御樹脂組成物には、その他の帯電制御樹脂組成物、帯電制御樹脂または帯電制御剤等を添加してもよい。

【0028】また、本発明のトナーの製造方法においては、トナーを負帯電性トナーとするか、あるいは正帯電性トナーにするかによって、負帯電制御樹脂組成物または正帯電制御樹脂組成物、及び必要により添加できる他の帯電制御樹脂及びまたは帯電制御樹脂組成物の使用量を制御する。負帯電性トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂組成物のみを使用するか、トナー中に含有される負帯電制御樹脂に負帯電性をもたらす官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数の合計が、トナー中に含有される正帯電制御樹脂に正帯電性をもたらす官能基（例えば、第4級アンモニウム塩基）のモル当量数の合計より多くなるようにする。逆に、正帯電性トナーを得る場合には、正帯電制御樹脂組成物のみを使用するか、トナー中に含有される正帯電制御樹脂に正帯電性をもたらす官能基のモル当量数の合計が、トナー中に含有される負帯電制御樹脂に負帯電性をもたらす官能基のモル当量数の合計より多くなるようにする。

【0029】上述のように、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂が共存しているトナーを工業的な規模でトナーを製造する場合には、負及び正帯電制御樹脂の間での官能基比を調整する方法が簡単である。官能基比とは、上述したトナー中に含有される負帯電制御樹脂に負帯電性をもたらす官能基のモル当量数と正帯電制御樹脂に正帯電性をもたらす官能基のモル当量数との比である。例えば、負帯電性をもたらす官能基のモル当量数は、負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%とトナー中の該負帯電制御樹脂量との積からトナー中の官能基を有する構造単位の量を求め、次に負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の分子量で除することによって算出することができる。この際、他の負帯電制御樹脂を使用する場合は、それぞれを単独で算出し、それらを合計

することにより求める。正帯電性をもたらし官能基のモル当量数も同様にして算出することができる。具体的には、 $\{(\text{負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量}\%) \times (\text{トナー中の負帯電制御樹脂量}) / (\text{負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の分子量})\}$ の合計=Aとし、 $\{(\text{正帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量}\%) \times (\text{トナー中の正帯電制御樹脂量}) / (\text{正帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の分子量})\}$ の合計=Bとすると、官能基比は、A:Bで算出することができる。各帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%は、帯電制御樹脂の製造に用いる官能基を有する単量体の量から推定することができる。また、トナー中の各帯電制御樹脂量は、トナー中の結着樹脂(重合性単量体)100重量部に対する該帯電制御樹脂の重量部から算出することができる。

【0030】負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂が共存した負帯電性トナーを得る場合には、官能基比(A:B)が通常1:0.005~1:0.9、好ましくは1:0.01~1:0.8、より好ましくは1:0.05~1:0.7となるように、各帯電制御樹脂の使用割合を決定する。負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂が共存した正帯電性トナーを得る場合には、官能基比(B:A)が通常1:0.005~1:0.9、好ましくは1:0.01~1:0.8、より好ましくは1:0.05~1:0.7となるように、各帯電制御樹脂の使用割合を決定する。この官能基比において、一方の比率が小さすぎると、連続印字をした場合、帯電制御能力が不十分で、印字耐久性や印字濃度が低下する、カブリが発生するなどの不具合を生じることがある。一方の比率が大きすぎると、帯電性が不十分となり、カブリなどの問題を生じることがある。

【0031】本発明においては、帯電樹脂組成物を結着樹脂に包含させる。帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させる方法としては、結着樹脂に帯電制御樹脂組成物及び必要に応じてその他の添加剤等を添加して熔融混練して、冷却後所望の粒径分布となるように粉碎・分級する粉碎法；水系分散媒体中で、結着樹脂の原料となる重合性単量体、帯電制御樹脂組成物及び必要に応じてその他の添加剤とを含む重合性単量体組成物を重合する重合法等が挙げられる。これらの中でも、ドット再現性の良好な画質を与えるトナーを得る観点から、重合法によることが好ましい。重合法においては、重合性単量体組成物の重合を、乳化重合、懸濁重合、析出重合、ソープフリー重合のいずれでも行なうことができるが、着色剤を均一に含有させ、帯電性、転写性を向上させることができる点から、懸濁重合法が好ましい。

【0032】結着樹脂としては、従来トナーに広く用いられている樹脂、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸

エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0033】また、本発明のトナーの製造方法では、離型剤、磁性材料等を添加することができる。添加の時期は、粉碎法においては熔融混練時に、重合法においては重合性単量体組成物の調製時に添加することが好ましい。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】これらのうち、合成ワックス(特にフィッシュアトロプシュワックス)、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~200℃、好ましくは40~160℃、更に好ましくは50~120℃の範囲にあるペンタエリスリトール多価エステルや、同吸熱ピーク温度が50~80℃の範囲にあるジペンタエリスリトール多価エステルなどの多官能エステル化合物が、トナーとしての定着-剥離性バランスの面で特に好ましく、その中でも、分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部を用いる。

【0035】磁性材料としては、例えば、マグネタイト、γ-酸化鉄、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜



鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

【0036】本発明の製造方法において、好ましい製造方法である懸濁重合法によるトナーの製造方法について、以下説明する。懸濁重合は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体、負帯電制御樹脂組成物及び／または正帯電制御樹脂組成物、その他の添加剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合する。その他の添加剤としては、前述した離型剤、磁性材料、分子量調整剤等が挙げられる。

【0037】結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル単量体としては、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0038】モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いるとホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、分子中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体とを縮合反応することにより得られるエステルを挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用

いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

【0039】また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有るビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好ましい。

【0040】マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好ましい。本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができるが、その中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0041】分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができ、これらは、単独で用いても、2種類以上を組み合わせても良い。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現できるので好ましい。

【0042】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、個数



粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5  $\mu\text{m}$ 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する

【0043】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用する。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、重合後のトナー粒径が細くなり過ぎ、実用的でない。

【0044】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0045】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は造粒工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に、直接添加することもできる。

【0046】また、重合に際して、分子量調整剤を使用することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1

～5重量部の割合で用いられる。

【0047】本発明では、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（カプセル型ともいう）トナーとすることが好ましい。コアシェル型トナーでは、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。コアシェル型トナーを製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法が挙げられ、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたトナーをコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型トナーが得られる。この時、*in situ*重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0048】*in situ*重合法によるコアシェル型トナーの製造方法を以下に説明する。コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型トナーを得ることができる。シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0049】シェル用重合性単量体としては、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0050】シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコアシェル型トナーを得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0051】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組み合わせ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、1～50重量%、好まし

くは2~20重量%である。

【0052】本発明の製造方法によって得られるトナーは、加熱溶融して膜厚20 $\mu\text{m}$ にしたトナーの面積100 $\mu\text{m}$ ×100 $\mu\text{m}$ 中に観察される長径0.2 $\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50個以下、好ましくは30個以下、さらに好ましくは20個以下である。この数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性が悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることもある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0053】本発明の製造方法によって得られるトナーの体積平均粒径( $d_v$ )は特に限定されないが、通常2~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは2~9 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3~8 $\mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径( $d_v$ )／個数平均粒径( $d_p$ )も特に限定されないが、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。

【0054】本発明の製造方法によって得られるトナーは、その長径 $r_l$ と短径 $r_s$ との比( $r_l/r_s$ )が、通常、1~1.2、好ましくは1~1.1のものである。この比が大きくなると、感光体上のトナー画像を紙等の転写材に転写する転写性が低下し、また、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同士の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する傾向になる。

【0055】本発明の製造方法によって得られるトナーは、鉄粉に対するブローオフ帯電量が、負帯電性トナーの場合、通常-40~-120 $\mu\text{C/g}$ であり、好ましくは-60~-100 $\mu\text{C/g}$ である。これが-40 $\mu\text{C/g}$ より小さいとカブリが発生することがあり、逆に-120 $\mu\text{C/g}$ より大きいと流動性が低下してカスレが発生することがある。また、正帯電性トナーの場合、通常+20~+100 $\mu\text{C/g}$ であり、好ましくは+40~+80 $\mu\text{C/g}$ である。これが+20 $\mu\text{C/g}$ より小さいとカブリが発生することがあり、逆に+100 $\mu\text{C/g}$ より大きいと流動性が低下してカスレが発生することがある。

【0056】本発明の製造方法によって得られるトナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値( $\log(\Omega \cdot \text{cm})$ )が、通常10~13、好ましくは10.5~12.5である。体積固有抵抗値が小さいとカブリが発生することがあり、逆に大きいとクリーニング不良が発生することがある。また、本発明の製造方法によって得られるトナーは、フローテスターによる軟化温度(以下、 $T_s$ ということがある。)が、通常、50~80 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは60~70 $^{\circ}\text{C}$ であり、流動開始温度(以下、 $T_{fb}$ ということがある。)が、通常90~150 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは100~130 $^{\circ}\text{C}$ である。軟化温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が

低下することがある。流動開始温度が低いとホットオフセット耐性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。示差走査熱量計(以下、DSCということがある。)によるガラス転移温度は、通常0~80 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは40~70 $^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0057】コアシェル型トナーの場合、コア層を構成する重合体のガラス転移温度は、通常0~80 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは40~60 $^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなることがあり、逆に低すぎると、保存性が低下することがある。また、シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、コア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存性を向上させるために、通常50~130 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは60~120 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは80~110 $^{\circ}\text{C}$ である。これより低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。コア層を構成する重合体のガラス転移温度とシェル層を構成する重合体のガラス転移温度の差は、通常10 $^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは20 $^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは30 $^{\circ}\text{C}$ 以上である。この差より小さいと保存性と定着性のバランスが低下することがある。

【0058】コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20~99.9/0.1で使用ある。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

【0059】コアシェル型トナーのシェル層の平均厚みは、通常0.001~1 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.003~0.5 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.005~0.2 $\mu\text{m}$ である。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型トナーを形成するコア粒子は表面の全てがシェル層で覆われている必要はない。コアシェル型トナーのコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより測定することができ、電子顕微鏡でコア層とシェル層とを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及び着色粒子製造時に用いたシェル層を形成する単量体の量から算定することができる。

【0060】本発明のトナーは、トナー粒子の表面に外添剤が付着又は埋め込まれていることが好ましい。外添剤としては、無機粒子、有機樹脂粒子、好ましくは無機粒子と有機樹脂粒子の併用、無機粒子の中でも更に好ましくはシリカ粒子、酸化チタン粒子が挙げられ、更に好ましくは前記無機粒子が疎水化処理されたものが挙げられる。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子

100重量部に対して、合計量で通常0.1~6部である。外添剤をトナー粒子に付着させるには、通常、外添剤と前記重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。

#### 【0061】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0062】実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

##### (1) トナー粒径

重合体粒子の体積平均粒径( $d_v$ )及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径( $d_p$ )との比( $d_v/d_p$ )はマルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:100 $\mu\text{m}$ 、媒体:イソトンII、測定粒子個数:100,000個の条件で行った。

##### (2) トナー形状

トナーの形状は走査型電子顕微鏡で写真を撮り、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値( $r_l/r_s$ )を測定した。この時のトナーの測定個数は100個で行った。

##### 【0063】(3) 体積固有抵抗値

トナーの体積固有抵抗値は、トナー約3gを直径5cmの錠剤成型器に入れ、約100kg/cm<sup>2</sup>の荷重を1分間かけて試験片を作製し、それを誘電体損測定器(TRS-10型:安藤電気社製)を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定した。

##### (4) ブローオフ帯電量

100cm<sup>3</sup>のボールミルポットにキャリアTEFV-150/250、57gとトナー3gを投入して、30分間攪拌、混合した後、ブローオフ帯電量測定装置TB-200(東芝ケミカル製)を使用して、単位重量当たりの帯電量を測定した。

##### 【0064】(5) 着色剤分散性1

負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、負帯電制御樹脂を溶解するトルエンを添加して、負帯電制御樹脂組成物の5%溶液にした。ガラス板上にドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、20 $\mu\text{m}$ のシートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察し、100 $\mu\text{m}$ 平方に存在する、長径が0.2 $\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の個数を数えた。

##### (6) 着色剤分散性2

スライドガラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて170℃まで加熱してトナーを溶融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計(K-402B:アンリツ社製)で測定したトナーの厚みが20 $\mu\text{m}$ の部分を、光学顕微鏡にて観察し、100 $\mu\text{m}$ 平方に存在す

る、長径が0.2 $\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の個数を数えた。

【0065】(7) 帯電制御樹脂組成物の濃度  
着色剤分散性1の評価で使用したシート(厚さ20 $\mu\text{m}$ )を用い、日本電色社製の分光色差計(SE-2000)で着色濃度を測定した。

##### (8) 画質評価

非磁性1成分現像方式のプリンター(マイクロライン3010C:沖データ社製)で色別にベタの印字を行い、色調は分光色差計(SE2000:日本電色社製)で測定した。色調は、この数字の絶対値が大きいほど彩度が鮮やかになる。印字濃度はカラー反射型濃度計(404A:X-ライト社製)で、ベタの印字をトナーの付着量を0.5mg/cm<sup>2</sup>として測定した。

##### 【0066】(実施例1)

##### 1) 負帯電制御樹脂組成物の製造

スチレン 82%、アクリル酸ブチル11%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7%を重合してなる負帯電制御樹脂(重量平均分子量1万、ガラス転移温度65℃)100部に、トルエン24部、メチルエチルケトン6部を分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド122:クラリアント社製)100重量部及び一次粒径40nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名:RX-50、日本アエロジル社製、)40部を徐々に添加して、40分間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隙は、初期1mmであり、その後徐々に間隙を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(トルエン/メチルエチルケトン=4/1混合溶剤)

は、負帯電制御樹脂の混練状態に合わせて何回か追加した。負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、負帯電制御樹脂組成物の5%トルエン溶液にした。ガラス板上にドクターブレードでトルエン溶液を塗布、乾燥させ、20 $\mu\text{m}$ のシートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100 $\mu\text{m}$ 平方には、長径が0.2 $\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子は存在しなかった。

##### 【0067】2) コロイド溶液の作製

イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径D50(個数粒径分布の50%累積値)とD90(個数粒径分布の90%累積値)は、粒径分布測定装置(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率=1.55-0.20

i、超音波照射時間＝5分間、液滴測定時の分散媒として10%食塩水を使用する条件で行った。

#### 【0068】3) コア用単量体組成物

スチレン90部及びアクリル酸ブチル10部からなるコア用重合性単量体組成物と、負帯電制御樹脂組成物14、4部、TDM3部及びペンタエリスリトールテトラステアレート10部とを撹拌、混合して、均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

#### 4) シェル用単量体組成物

一方、メタクリル酸メチル2部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用単量体の水分散液を得た。シェル用単量体の液滴の粒径は、(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)で測定したところ、D90が1.6 $\mu$ mであった。

#### 【0069】5) カプセルトナーの重合

前記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、前記コア用単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで撹拌し、そこに重合開始剤： $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製「パーブチルO」)6部を添加後、エバマイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断撹拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒したコア用単量体混合物の水分散液を、撹拌翼を装着した反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定したところ、7.4 $\mu$ mであった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水65部に溶解した2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド(和光純薬社製、商品名「VA-086」)0.2部を反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5のトナー粒子の水分散液を得た。

【0070】前記により得たトナー粒子の水分散液を撹拌しながら、硫酸により系のpHを5以下にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

【0071】乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径( $d_v$ )は7.4 $\mu$ mであり、体積平均粒径( $d_v$ )/個数平均粒径( $d_p$ )は1.23であった。 $r_l/r_s$ は1.1、ガラス転移温度は55℃であった。また、単位面積中に存在する顔料粒子の数は、0個であった。

【0072】前記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名：RX-200、日本アエロジル社製)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して負帯電性トナーを調製した。このようにして得られたトナーの体積固有抵抗を測

定したところ、12.0(log $\Omega \cdot cm$ )、ブローオフ帯電量は-75 $\mu$ c/g、フローテスターによる軟化温度 $T_s$ は64℃で、流動開始温度 $T_{fb}$ は112℃であった。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0073】(実施例2)ピグメントレッド122の代りにイエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー180；クラリアント社製)を用い、一次粒径40nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名：RX-50、日本アエロジル社製、)40部の代わりに一次粒径12nmのシリカ微粒子(商品名：RX-200、日本アエロジル社製)20部を用いた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0074】(実施例3)ピグメントレッド122の代りにシアン顔料(C. I. ピグメントブルー15-4；大日本インキ社製)を用い、一次粒径40nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名：RX-50、日本アエロジル社製、)40部の代わりに一次粒径7nmのシリカ微粒子(商品名：RX-300、日本アエロジル社製)6部を用いた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。

【0075】(比較例1)実施例1の負帯電制御樹脂組成物の製造において、一次粒径40nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名：RX-50、日本アエロジル社製、)40部を添加しないで、重合性単量体組成物の調製時に一次粒径40nmのシリカ微粒子(商品名：RX-50、日本アエロジル社製)2.4部を添加した他は、実施例1と同様にしてマゼンタトナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。このとき得られるトナーの組成は実施例1と同じになる。

【0076】(比較例2)実施例2の負帯電制御樹脂組成物の製造において、一次粒径12nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名：RX-200、日本アエロジル社製、)20部を添加しないで、重合性単量体組成物の調製時に一次粒径12nmのシリカ微粒子(商品名：RX-200、日本アエロジル社製)1.2部を添加した他は、実施例2と同様にしてイエロートナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。このとき得られるトナーの組成は実施例2と同じになる。

【0077】(比較例3)実施例3の負帯電制御樹脂組成物の製造において、一次粒径7nmの疎水化処理されたシリカ微粒子(商品名：RX-300、日本アエロジル社製、)40部を添加しないで、重合性単量体組成物の調製時に一次粒径7nmのシリカ微粒子(商品名：RX-300、日本アエロジル社製)0.4部を添加した他は、実施例3と同様にしてシアントナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を表1に示す。この

とき得られるトナーの組成は実施例3と同じになる。

【表1】

【0078】

【表1】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
帯電制御樹脂組成物						
着色剤	マゼンタ	マゼンタ	イエロー	イエロー	シアン	シアン
添加量(部)	14.4	12	13.2	12	12.4	12
帯電制御樹脂組成物特性						
濃度	2.53	2.33	2.74	2.57	2.31	2.07
着色粒子分散性1	0	5	0	15	0	30
無機微粒子		シリカ		シリカ		シリカ
一次粒径(nm)	—	40	—	12	—	7
添加量(部)	—	2.4	—	1.2	—	0.4
トナー特性						
着色粒子分散性2	0	10	4	30	1	40
ブローオフ帯電量( $\mu\text{C/g}$ )	-75	-81	-89	-93	-68	-72
分光特性 L*	47.6	48.3	86.9	87.0	49.6	49.2
a*	70.8	69.8	-15.8	-15.2	-14	-11.8
b*	-21.3	-20.1	89.5	82.4	-51.8	-47.6
画像濃度	1.60	1.55	1.58	1.45	1.65	1.52

【0079】表1より、同じ着色剤を使用した場合のトナーを比較すると以下のことがわかる。無機微粒子を含有しない帯電制御樹脂組成物を用いて製造した比較例1のマゼンタトナーは、透明性等の分光特性が悪く、印字濃度も低いが、本発明の製造方法によって得られた実施例1のマゼンタトナーは、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、印字濃度を高くできることが分かる。

【0080】同様に、無機微粒子を含有しない帯電制御樹脂組成物を用いて製造した比較例2のイエロートナー及び比較例3のシアントナーは、透明性等の分光特性が悪く、印字濃度も低いが、本発明の製造方法によって得られた実施例2のイエロートナー及び実施例3のシアン

トナーは、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、印字濃度を高くできることが分かる。

【0081】

【発明の効果】本発明によって、電子写真に於いて、トナー粒子中に顔料が均一に分散していることにより、鮮明な画像を得ることのでき、また異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないトナーの製造方法を提供することができる。特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透光性等の分光特性に優れ、印字濃度を高く、カブリが少なくすることができ、更に転写性にも優れたトナーの製造方法を提供することができる。